

FR 2 632 979 - A1

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 632 979

(21) N° d'enregistrement national :

88 08075

(51) Int Cl⁴ : C 25 B 3/10; H 01 B 1/12 / C 08 G 73/00,
75/00; C 08 F 38/02; H 01 M 4/60.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16 juin 1988.

(30) Priorité :

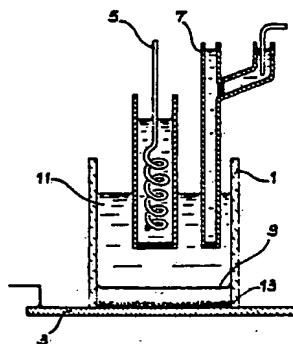
(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 22 décembre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(54) Procédé de préparation d'un polymère conducteur mixte ionique et électronique et polymères obtenus par ce
procédé.

(57) L'invention concerne la préparation d'un polymère conducteur mixte ionique et électronique.

On forme par électropolymérisation un polymère conducteur électronique 13, par exemple du polypyrrole, de la polyaniline, du polythiophène, dans une couche de gel hydrophobe rigide 9 d'un ionomère conducteur ionique tel que du Nafion. La couche de gel comprend au départ le monomère de base du polymère conducteur électronique, par exemple le pyrrole, l'aniline ou le thiophène. Un électrolyte peut être introduit sous la forme d'une solution aqueuse 11 au-dessus de la couche de gel où il peut être incorporé dans la couche de gel 9. On peut aussi inclure dans la couche de gel, une membrane d'ionomère, par exemple de Nafion pour former le polymère conducteur électronique dans l'épaisseur de cette membrane.



Procédé de préparation d'un polymère conducteur mixte ionique et électronique et polymères obtenus par ce procédé.

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation de polymères conducteurs mixtes ioniques et électroniques.

10 Les produits obtenus par ce procédé présentent simultanément de bonnes propriétés mécaniques et une conductivité électrique élevée, et ils peuvent trouver de nombreuses applications, en particulier pour la réalisation d'accumulateurs électrochimiques en tant que matériaux d'électrodes. On peut également 15 les utiliser dans le domaine de la catalyse électrochimique, de la protection anti-corrosion ou dans les blindages électromagnétiques.

Parmi les composés organiques conducteurs de l'électricité, on connaît les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques. 20 Les polymères conducteurs électroniques sont généralement formés à partir d'hétérocycles comme le pyrrole, l'aniline et leurs dérivés. Les polymères conducteurs ioniques qui présentent une conductivité ionique de type électrolyte, peuvent être des polymères comportant un squelette carboné, perfluoré ou non et des groupements échangeurs d'ions, par exemple des groupements SO_3^{M} ou COOM avec M représentant un proton, 25 un cation métallique ou un cation complexe.

Des films en polymère conducteur électronique 30 sont intéressants en raison de leurs propriétés électriques et de leur stabilité mais ils ne présentent pas des propriétés mécaniques suffisantes. En revanche, les polymères conducteurs ioniques comme le produit vendu sous la marque Nafion® ont une meilleure résistance mécanique, mais sont des isolants électroniques. 35

Aussi, depuis quelques années, on a effectué de nombreuses recherches pour réaliser des polymères conducteurs mixtes, c'est-à-dire alliant une conductivité purement électronique de type métallique à une conductivité ionique de type électrolyte. Des matériaux de ce type peuvent être réalisés en associant un ionomère, c'est-à-dire un polymère ionique, à un polymère conducteur électronique organique, et plusieurs procédés ont été mis au point pour réaliser une telle association.

Ainsi, on a formé un polymère conducteur électronique par polymérisation électrochimique à la surface d'un film de polymère conducteur ionique, comme il est décrit par Fan et Bard dans J. Electrochem. Soc. 133, p. 301 à 304 (1986) ; Shigehara et al, Synth. Met., 18, p. 721-724 (1984) ; et Hirai et al, Abst. n° 1418, Electrochem. Soc. Full Meeting, Honolulu (1987).

On a aussi préparé des matériaux mixtes de ce type par électrolyse d'une solution aqueuse contenant le monomère de base d'un polymère conducteur électronique et un ionomère comme électrolyte support, et aussi par voie chimique sur une face d'un film natif d'ionomère, comme il est décrit par Pierre Aldebert et al dans J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, p. 1636 à 1638.

Ces procédés ne sont pas totalement satisfaisants. En effet, dans le premier cas, on dépose le polymère conducteur électronique sur l'une des faces de la membrane en polymère conducteur ionique et de ce fait, le film présente seulement une conductivité électronique de surface. Dans le cas, où l'on réalise le matériau par dépôt électrolytique simultané du polymère et de l'ionomère, il est nécessaire d'utiliser des volumes importants de solution ; de plus, les

matériaux obtenus ne présentent pas une tenue mécanique suffisante.

Dans les procédés par voie chimique, certains défauts précités se retrouvent occasionnellement et de plus seule une conductivité sur une face unique existe dans les composites obtenus.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation de polymères conducteurs mixtes ioniques et électroniques, qui pallie les inconvénients des procédés décrits ci-dessus. De plus, le procédé de l'invention permet d'insérer éventuellement d'autres constituants dans le polymère mixte, ce qui est intéressant pour différentes applications.

Selon l'invention, le procédé de préparation d'un polymère conducteur mixte ionique et électronique consiste à former par électropolymérisation un polymère conducteur électronique dans un gel hydrophobe rigide d'un ionomère conducteur ionique, ledit gel comprenant le monomère de base du polymère conducteur électronique à former.

On précise que l'expression "gel rigide" telle qu'elle est utilisée ici, signifie que le gel ne peut s'écouler mais qu'il est encore mou ; il a une consistance semblable à la gélatine ou légèrement plus dure tout en conservant une certaine souplesse. Ce gel correspond à une structure moléculaire qui contient encore du solvant.

Selon un premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on opère dans une cellule électrolytique comportant deux électrodes, on dispose au contact de l'une des électrodes le gel hydrophobe rigide comprenant le monomère, on interpose un électrolyte aqueux entre le gel hydrophobe et l'autre électrode, et on applique une différence de potentiel entre

les deux électrodes pour former par électropolymérisation du monomère un polymère conducteur électronique dans le gel hydrophobe rigide.

Dans ces conditions, le polymère conducteur électronique se forme tout d'abord dans le gel hydrophobe au contact de l'électrode et l'épaisseur de polymère dépend en particulier de la durée pendant laquelle on applique la différence de potentiel entre les électrodes. On obtient ainsi un élément composite.
Sur la partie du gel rigide qui était en contact avec l'électrode de dépôt, on a une incorporation du polymère conducteur électronique dans le polymère conducteur ionique, ce qui ne pouvait être obtenu avec les procédés de l'art antérieur.

L'élément composite obtenu a de bonnes propriétés mécaniques, ce qui est probablement dû au caractère plus ordonné du processus d'électropolymérisation dans la structure rigide du gel hydrophobe constituant le milieu de polymérisation. De plus, l'utilisation de ce milieu induit probablement une compatibilité plus grande entre les deux réseaux de polymères du fait des liens de complexation existants entre l'ionomère et le monomère de base du polymère conducteur électronique.

Bien que dans l'invention on puisse utiliser différents procédés pour préparer le gel hydrophobe rigide, on utilise de préférence le procédé décrit dans le brevet français FR-A- 2 597 491. Dans ce cas, on part d'une solution obtenue par dissolution d'une poudre de l'ionomère dans le monomère de base du polymère conducteur électronique et dans au moins un solvant organique polaire avec éventuellement un électrolyte, on introduit cette solution dans la cellule électrolytique au contact de l'une des électrodes et on la solidifie dans la cellule par

évaporation partielle du solvant. Ainsi, on prépare le gel hydrophobe rigide directement dans la cellule d'électrolyse, ce qui permet d'avoir un bon contact avec l'électrode de dépôt.

5 Selon un second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on opère dans une cellule électrolytique comportant deux électrodes, on dispose sur l'une des électrodes un film d'ionomère et un gel hydrophobe rigide d'ionomère contenant le monomère de base du polymère conducteur électronique à former, on interpose un électrolyte aqueux entre le gel et l'autre électrode, et on applique une différente de potentiel entre les deux électrodes pour former dans le film d'ionomère un polymère conducteur électronique par électropolymérisation.

10 De préférence, on prépare également le gel hydrophobe directement dans la cellule d'électrolyse, ce qui permet d'imprégnier le film d'ionomère de la solution utilisée pour la préparation du gel hydrophobe rigide. Ainsi, on peut obtenir un film d'ionomère dans le volume duquel est incorporé le polymère conducteur électronique.

15 Ce second mode de mise en oeuvre du procédé comprend avantageusement les étapes successives suivantes :

a) introduire dans la cellule électrolytique au contact de l'une des électrodes une solution comprenant l'ionomère, le monomère de base du polymère conducteur électronique à former, et au moins un solvant organique,

b) disposer le film d'ionomère dans la solution,

c) laisser gonfler le film pour l'imprégnier de la solution,

30 d) appliquer le film imprégné sur l'électrode,

e) évaporer partiellement le solvant pour

former le gel rigide hydrophobe,

f) interposer un électrolyte aqueux entre le gel rigide hydrophobe et l'autre électrode, et

g) appliquer une différence de potentiel

5 entre les deux électrodes pour former un polymère conducteur électronique dans le film d'ionomère par électropolymérisation.

Dans ce second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'utilisation d'un gel hydrophobe rigide comme milieu de polymérisation permet 10 d'inclure le polymère conducteur électronique dans l'épaisseur du film d'ionomère, ce qui était impossible avec les procédés antérieurs où le milieu de polymérisation était constitué par une solution aqueuse. Dans ce cas, on obtient en fin d'opération 15 un élément composite comprenant d'une part, le film d'ionomère dans lequel est inséré le polymère conducteur électronique et, d'autre part, le gel hydrophobe rigide en excès.

20 On peut éliminer le gel en excès par dissolution dans un solvant organique et récupérer ainsi un film composite possédant une tenue mécanique correspondant à celle du film d'origine et une bonne conductivité électrique.

25 Dans les deux modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut ajouter au gel hydrophobe rigide de la poudre de polymère conducteur électronique, ce qui permet de faire croître le polymère conducteur électronique dans la totalité 30 du gel rigide au cours de l'électropolymérisation et d'adapter ainsi les propriétés électriques de l'élément obtenu.

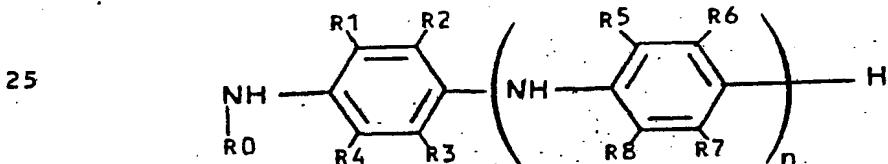
35 Dans ces deux modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut encore ajouter au gel rigide d'autres additifs en vue de conférer certaines

nes propriétés à l'élément en polymère conducteur mixte obtenu. Ces additifs peuvent être en particulier des catalyseurs, des groupes actifs par exemple des espèces ioniques oxydoréductrices telles que Co^{2+} ,
5 RuO_4^{2-} etc., des groupes électroactifs tels que les groupes viologène, ferrocène et nitroxide.

En effet, en ajoutant ces additifs au gel hydrophobe rigide lors de sa préparation, il est possible d'insérer ces additifs dans le polymère conducteur mixte obtenu avec une répartition homogène
10 de ces additifs.

Dans le procédé de l'invention, les polymères conducteurs électroniques à former peuvent être en particulier des polyfluorènes, des polyanilines,
15 des polythiophènes, des polypyrrroles, ou leurs dérivés. Dans ce cas, les monomères de base présents dans le gel hydrophobe rigide peuvent être le fluorocène, l'aniline, le thiophène, le pyrrole ou leurs dérivés ou d'autres composés aromatiques ou hétéroaromatiques.
20

A titre d'exemples, les dérivés d'aniline susceptibles d'être utilisés répondent à la formule :



30 dans laquelle n est un nombre égal à 0 ou à 1 et R0, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 qui peuvent être identiques ou différents, représentent (a) un atome d'hydrogène, (b) un atome d'halogène, (c) un groupement choisi parmi OH, NO_2 , NH_2 , CF_3 , SO_2 , CN,
35

SCN, OCN, SR, OR,

$\begin{array}{ccccccccc} \text{C-OH}, & \text{C-Cl}, & \text{C-H}, & \text{C-OR}, & \text{S-R}, & \text{S-OR}, & \text{P-(OR)}_2, & \text{C-R}, \\ \parallel & \parallel \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$

5 avec R étant un radical alkyle linéaire ou ramifié ou un radical aryle, ou (d) un radical choisi parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés et aryle, comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe comprenant OH, NO₂, NH₂, CF₃, SO₂, CN, Cl, F, SCN, OCN, SR, OR,

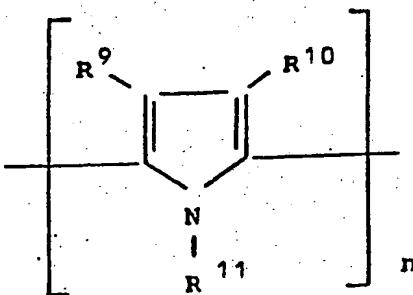
$\begin{array}{ccccccccc} \text{C-OH}, & \text{C-Cl}, & \text{C-H}, & \text{C-R}, & \text{C-OR}, & \text{S-R}, & \text{S-OR}, & \text{P-(OR)}_2 \\ \parallel & \parallel \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$

10 15 où R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou un radical aryle.

Les dérivés de pyrrole susceptibles d'être utilisés peuvent répondre à la formule :

20

25



30 dans laquelle R₉, R₁₀, et R₁₁ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement choisi parmi NO₂, SO₂, CN, OCH₃, Cl, F, C(=O)OH, C(=O)OR, SCN, OCN, C(=O)R, SO₂R, S(=O)R, P(=O)(OR)₂, SR (avec R = radical alkyl, aryle), ou un radical choisi parmi les radicaux alkyles et aryles comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis

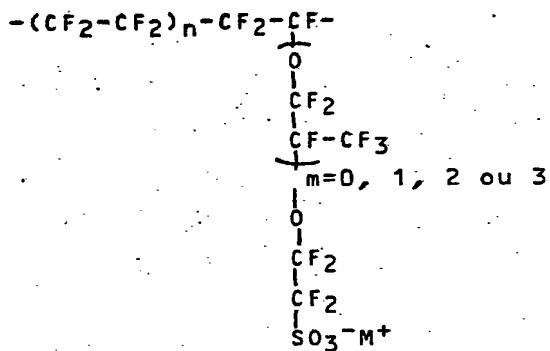
35

dans le groupe comprenant NO_2 , SO_2 , CN , OCH_3 , Cl ,
 F , SCN , OCN , $\text{C}(\text{R})\text{O}$, SO_2R , $\text{S}(\text{R})\text{O}$, $\text{C}(\text{OH})\text{O}$, $\text{C}(\text{OR})\text{O}$, $\text{P}(\text{COR})_2$,
 SR (avec R =radical alkyle ou aryle).

On peut aussi utiliser comme dérivés d'aniline la toluidine, les aminophénols et les carboxyanilines. Les dérivés de thiophènes susceptibles d'être utilisés sont par exemple le bithiophène, le méthyl-3-thiophène et les phénothiophènes.

Les ionomères susceptibles d'être utilisés dans le procédé de l'invention sont des polymères conducteurs ioniques capables d'être transformés en gels rigides par dissolution dans un solvant organique polaire. Ces polymères comportent généralement des groupements échangeurs de cations répondant par exemple aux formules $-\text{SO}_3\text{M}$ ou $-\text{COOM}$ avec M représentant un proton, un cation métallique ou une entité cationique beaucoup plus complexe. On utilise en particulier des polymères perfluorés. Ces ionomères sont définis par leur poids équivalent qui est la masse moléculaire de polymère à laquelle correspond une charge unitaire échangeable, ou par leur capacité d'échange cationique exprimée en meq./g.

A titre d'exemple, l'ionomère utilisé dans l'invention peut être un polymère perfluoré sulfonique répondant à la formule :



dans laquelle M représente un proton, un cation métalique ou un cation complexe, m est un nombre entier allant de 0 à 3 et n un nombre entier allant de 0 à 16. Cet ionomère est commercialisé sous la marque
5 Nafion.

On peut bien entendu utiliser dans le procédé de l'invention d'autres ionomères du moment qu'ils peuvent être mis sous la forme de gels hydrophobes suffisamment rigides. En particulier, on peut choisir
10 des gels d'ionomères perfluorés carboxyliques.

A titre d'exemple d'autres ionomères, on peut citer les copolymères de styrène et d'acide acrylique ou méthacrylique comportant des groupements COOM.

15 Lorsque l'ionomère utilisé a une faible densité de charge, on peut ajouter au gel hydrophobe un sel qui permet d'accroître artificiellement cette densité de charge de manière à permettre un meilleur ancrage du polymère électronique dans l'ionomère.
20 L'excès de sel est éliminé en fin d'opération par lavage.

Pour la fabrication du gel hydrophobe rigide convenant à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on dissout l'ionomère et éventuellement
25 l'électrolyte dans un solvant constitué, d'une part, par le monomère de base du polymère conducteur électronique et, d'autre part, par au moins un solvant hydrophobe suffisamment polaire pour permettre la réaction électrochimique.

30 Le monomère de base est généralement un hétérocycle tel que ceux mentionnés ci-dessus. Les solvants polaires et les mélanges de solvants polaires à longues chaînes utilisables sont en particulier ceux mentionnés dans FR-A- 2 597 491. On peut utiliser

d'une manière générale tout solvant ou mélange de solvants remplissant les conditions suivantes :

- former un gel avec l'ionomère considéré,
- être hydrophobe,
- 5 - ne pas être oxydable au potentiel de la réaction.

A titre d'exemples, on peut utiliser les monoalkylformamides, les dialkylformamides comme le dibutylformamide, les trialkylphosphates comme le tributylphosphate, les nitroalcanes, les nitroaromatiques comme le nitrobenzène, les alkyl-nitriles comme l'acetonitrile et les nitriles aromatiques à longue chaîne et leurs mélanges.

Généralement, on utilise pour la préparation du gel un mélange de solvants organiques dont l'un est plus volatil afin d'éliminer celui-ci facilement pour former le gel rigide. Dans ce cas, le mélange peut être constitué d'un solvant choisi parmi les monoalkylformamides, les dialkylformamides, les trialkylphosphates, les nitroalcanes, les 20 nitroaromatiques, les alkyl-nitriles et les nitriles aromatiques à longue chaîne et d'un ou plusieurs solvants volatils choisis parmi l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle ou l'acetonitrile.

A titre d'exemple, on peut utiliser des mélanges où le dibutylformamide est associé avec l'un ou plusieurs des solvants suivants : l'acetonitrile, l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle.

Les proportions de monomère et de solvant (s) sont telles que l'on puisse obtenir par évaporation partielle du ou des solvants ou par évaporation totale du solvant le plus volatil, un gel rigide ayant la consistance voulue et contenant suffisamment de monomère pour former l'élément polymère conducteur mixte ionique et électronique.

35 Dans le second mode de mise en œuvre du

procédé de l'invention, on utilise généralement davantage de solvant pour imprégner également le film d'ionomère de la solution de préparation du gel.

Comme on l'a indiqué le solvant hydrophobe 5 qui demeure dans le gel rigide doit être suffisamment polaire pour permettre la réaction électrochimique ; par ailleurs, il ne doit pas être oxydable au potentiel utilisé pour la réaction d'électropolymérisation.

Pour préparer le gel, on verse la solution 10 dans une cellule électrochimique dont le fond constitue l'une des électrodes (électrode de dépôt) qui peut être réalisée par exemple en oxyde mixte d'étain et d'indium, en acier inoxydable poli ou en platine poli. On laisse ensuite le solvant s'évaporer en partie pour former un gel rigide contenant l'ionomère, 15 le monomère de base du polymère conducteur électronique, éventuellement l'électrolyte, et le solvant polaire hydrophobe.

Selon l'invention, on peut utiliser un 20 électrolyte aqueux afin d'assurer la liaison avec la contreélectrode. Cet électrolyte peut être choisi parmi les sels habituellement utilisés pour la formation de polymères conducteurs électroniques par électropolymérisation. A titre d'exemples de 25 tels sels, on peut citer les chlorates, chlorures, iodates, fluorosulfonates, sulfates, tétrafluoroborates, hexafluorophosphates et trifluorométhanesulfonates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'ammonium quaternaire.

On peut encore combiner l'électrolyte avec 30 le monomère de base du polymère conducteur électronique, lorsque ce monomère peut former par exemple un cation ammonium comme c'est le cas pour le pyrrole et l'aniline.

A titre d'exemple de combinaisons de ce

type, on peut citer le trifluorométhylsulfonate d'anilinium.

Pour réaliser l'électropolymérisation, on porte ensuite l'électrode de dépôt, c'est-à-dire 5 le fond de la cellule, à un potentiel suffisant pour que la polymérisation puisse s'opérer et que le polymère conducteur croisse dans le gel. Le potentiel utilisé dépend de la nature du monomère utilisé pour former 10 le polymère conducteur. On peut généralement opérer dans une plage de potentiel d'environ 300 à 400 mV autour d'une valeur moyenne. Lorsque le monomère de base est le pyrrole, on peut utiliser un potentiel de 1,060V par rapport à une électrode standard au calomel.

15 En fin d'opération, on obtient généralement un élément composite et celui-ci peut être soumis à des traitements complémentaires comme on le verra plus en détail ci-après.

D'autres caractéristiques et avantages 20 de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une représentation schématique 25 d'une cellule d'électrolyse utilisée pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention,
- la figure 2 représente schématiquement le second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention,
- la figure 3 illustre le produit obtenu avec le 30 premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention,
- la figure 4 est un diagramme représentant les courbes d'intensité en fonction du temps enregistrées au cours de l'électropolymérisation,
- la figure 5 illustre la réalisation d'un élément 35

composite de type sandwich obtenu selon l'invention,
et

- la figure 6 est un accumulateur électrique utilisant
un élément obtenu par le procédé de l'invention.

Sur la figure 1, on a représenté une cellule
d'électrolyse 1 au fond de laquelle est disposée
une électrode de dépôt 3 constituée par exemple par
une plaque recouverte d'un film d'oxyde mixte d'étain
et d'indium. A l'intérieur de la cellule est disposée
une contre-électrode (5) réalisée par exemple en
platine et une électrode de référence (7) telle qu'une
électrode au calomel.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention
selon son premier mode, on introduit tout d'abord
dans la cellule (1) une solution (9) contenant l'ionomère,
le monomère de base du polymère conducteur
électronique et un solvant organique hydrophobe,
puis on laisse évaporer en partie le solvant, ce
qui conduit à la formation d'une couche de gel rigide
(9) en contact avec l'électrode (3). Après cette
opération, on dispose au-dessus de la couche de gel
(9) un électrolyte aqueux (11), qui est en contact
avec la contre-électrode (5) en platine et l'électrode
de référence (7). On applique ensuite un potentiel
suffisant à l'électrode (3) pour que la polymérisation
puisse s'opérer et l'on obtient un dépôt de polymère
conducteur électronique (13) dans la couche de gel
(9). Ce polymère se forme tout d'abord au contact
de l'électrode (3) puis il croît dans la couche de
gel (9), son épaisseur augmente avec la durée
d'électropolymérisation et peut atteindre par exemple
50 à 300 μ m. Si la durée est suffisante, on peut même
obtenir une couche (9) de gel d'ionomère comportant
un polymère conducteur électronique sur toute son
épaisseur. Après polymérisation, on élimine

l'électrolyte aqueux, on rince la couche de gel rigide, on la sèche et on la décolle de l'électrode.

Dans ce premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut aussi ajouter de la poudre de polymère conducteur électronique au gel d'ionomère. Dans ce cas, on ajoute la poudre à la solution d'ionomère introduite dans la cellule, puis on évapore partiellement le solvant pour former le gel rigide et on effectue la suite des opérations comme précédemment. Lorsqu'on applique un potentiel à l'électrode de dépôt 3, le polymère conducteur électronique se dépose dans le gel au contact de l'électrode 3, comme précédemment, mais on obtient également un dépôt de polymère en quantité moins importante dans toute l'épaisseur de la couche de gel.

Sur la figure 2, on a représenté schématiquement le second mode de mise en oeuvre du procédé. Dans ce cas, on utilise la même cellule d'électrolyse que sur la figure 1 mais on opère de la façon suivante.

On introduit tout d'abord dans la cellule d'électrolyse (1) une solution d'ionomère, contenant le monomère de base du polymère conducteur électronique et le solvant organique, puis on immmerge dans cette solution (9) une membrane (10) en ionomère. Lorsque cette membrane est suffisamment imprégnée de solution, on l'applique contre l'électrode (3), puis on évapore le en partie le solvant pour former la couche de gel rigide (9) dans laquelle est incorporée la membrane (10) d'ionomère. On dispose ensuite un électrolyte aqueux (11) au-dessus de la couche de gel (9) et l'on réalise l'électropolymérisation comme dans le cas de la figure 1 en portant l'électrode (3) à un potentiel suffisant.

Dans ces conditions, le polymère commence

à se former dans la membrane d'ionomère (10) au contact de l'électrode (3) et il se développe en (13) dans l'épaisseur de la membrane d'ionomère. L'épaisseur dépend en particulier de la charge électrique qui passe dans la cellule et elle peut atteindre l'épaisseur de la membrane d'ionomère.

Dans ce second mode de mise en oeuvre du procédé, le gel rigide joue simplement le rôle d'auxiliaire de polymérisation car c'est la membrane d'ionomère qui constitue la base du polymère conducteur mixte obtenu.

Les éléments obtenus par les deux modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention peuvent être utilisés tels quels ou soumis à des traitements complémentaires.

Sur la figure 3, on a représenté un élément (20) obtenu par le premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention. Cet élément (20) est constitué par une feuille épaisse et souple composée de deux parties (21) et (22). La partie (21) qui correspond à la face de la feuille qui était en contact avec l'électrode (3) est en polymère conducteur mixte formé de l'ionomère dans lequel est incorporé le polymère conducteur électronique. La deuxième partie (22) est constituée du gel d'ionomère initial à peu près inchangé. Selon l'invention, on peut soumettre cet élément composite à un pressage à chaud sous vide, par exemple sous des pressions allant de 0,3 à 1t/cm² (30 à 100MPa) en utilisant des températures de 100 à 300°C. On obtient ainsi un film flexible fortement conducteur sur sa face qui correspond à la partie (21) et qui est isolant sur sa face opposée qui correspond à la partie (22) lorsque le gel de départ ne contient pas de poudre de polymère conducteur électronique.

En revanche, lorsque le gel de départ contient de la poudre de polymère conducteur on obtient un film flexible fortement conducteur sur sa face qui correspond à la partie (21) et faiblement conducteur sur l'autre face. En effet, dans ce cas, il se produit également une polymérisation du monomère dans la couche de gel mais le polymère croît de manière irrégulière et la quantité de polymère formé est plus faible comme on peut le voir sur la figure 4 qui représente les courbes d'intensité en fonction du temps enregistrées au cours de l'électropolymérisation.

Sur cette figure, la courbe I se réfère à un gel de départ qui ne contenait pas de poudre de polymère; la courbe II se réfère à un gel de départ qui contenait 2% de polymère conducteur électronique, la courbe III à un gel de départ qui contenait 4% de polymère conducteur et la courbe IV à un gel de départ qui contenait 8% en poids de polymère conducteur. Ainsi, lorsqu'on augmente la quantité de polymère conducteur dans le gel de départ, l'intensité en fonction du temps augmente rapidement car le polymère se développe plus fortement dans la couche de gel.

Selon une variante, on peut préparer un élément composite sandwich à partir de deux éléments obtenus par le premier mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

Dans ce cas, comme il est représenté sur la figure 5, on dispose l'un au-dessus de l'autre deux éléments analogues (20) et (20') comportant des parties (21) et (21') de polymère conducteur mixte ionique et électronique et des parties (22) et (22') de gel d'origine en mettant en contact les parties 22 et 22' formées du gel d'origine. On applique ensuite une compression à l'ensemble suivie ou non

d'un traitement thermique, par exemple en utilisant pour la compression des pressions de 30 à 100 MPa (0,3 à 1 tonne/cm²) et pour le traitement thermique des températures de 100 à 300°C pendant des durées de 1 heure à 3 heures ; la compression permet d'éliminer les parties 22 et 22' de gel d'origine car celles-ci fluent sous l'action de la pression et l'on obtient ainsi un élément sandwich (30) dans lequel les parties (21) et (21') des éléments (20) et (20') d'origine sont joints par leurs côtés initialement opposés à l'électrode de dépôt.

Dans le cas des éléments obtenus par le second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on obtient également un élément composite analogue à l'élément (20), mais dans ce cas la partie (21) est constituée par une membrane d'ionomère dans laquelle est incorporé le polymère conducteur électronique. On peut éliminer le gel en excès (22) par dissolution dans un solvant organique tel que l'acetonitrile, et récupérer ensuite la membrane d'ionomère comportant le polymère conducteur électronique après rinçage et séchage. Dans ce cas, la tenue mécanique de l'élément est extrêmement bonne car elle correspond à celle de la membrane d'origine.

Ainsi, l'invention permet de réaliser un film de polymère conducteur mixte ionique et électronique constitué par un film d'ionomère comprenant sur au moins une de ses faces un polymère conducteur électronique pénétrant dans le film jusqu'à une profondeur pouvant atteindre l'épaisseur du film.

On peut aussi réaliser selon l'invention un film d'ionomère comportant sur ses deux faces opposées un polymère conducteur électronique pénétrant à l'intérieur du film.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer l'invention.

Exemple 1.

Dans cet exemple, on utilise le procédé de l'invention pour préparer un film composite dans une cellule électrolytique (1) de 4cm de diamètre comportant une électrode de dépôt (3) constituée d'oxyde mixte d'indium et d'étain.

On introduit dans la cellule une solution de Nafion® préparée en dissolvant 0,5g de Nafion® 1100 en poudre dans 0,5g de dibutylformamide, 0,5g de pyrrole et 1g d'acetonitrile. On laisse sécher la solution pendant une nuit à la température ambiante, ce qui permet d'éliminer tout l'acetonitrile ainsi que 0,04g de pyrrole environ, et de former la couche (9) de gel hydrophobe rigide.

On remplit alors la cellule (1) d'une solution aqueuse (11) contenant 0,2mol/l de trifluorométhanesulfonate de tétraéthylammonium et on porte l'électrode (3) à un potentiel de 1,06V par rapport à l'électrode (7) au calomel grâce à un potentiostat PAR 173. Après 2h, ce qui correspond au passage d'une charge de 150C, on arrête la polymérisation, on élimine la solution aqueuse d'électrolyte, on rince la cellule à l'eau distillée et on laisse sécher encore une nuit à la température ambiante. On décolle alors l'élément composite (9) de l'électrode (3), puis on le soumet à un traitement thermique à 100°C pendant 3h. On obtient ainsi un film constitué sur un côté de polymère mixte conducteur ionique et électronique et de l'autre côté de Nafion® reconstitué. La conductivité de l'élément sur le côté correspondant au polymère conducteur mixte est d'environ $1S.cm^{-1}$; du côté Nafion®, l'élément est isolant.

Exemples 2 à 4.

On prépare comme dans l'exemple 1 des éléments en gel rigide de Nafion® constitués d'un

côté par un polymère mixte conducteur ionique et électronique Nafion®-polypyrrole.

On prépare ensuite à partir de ces éléments des éléments composites Sandwich par pressage sous 5 200MPa, comme il a été décrit ci-dessus en référence à la figure 5, puis on réalise un traitement thermique dans les conditions suivantes :

- ex. 2 : 1h à 100°C
- ex. 3 : 2h à 150°C
- 10 - ex. 4 : 3h à 300°C

On mesure ensuite la conductivité électrique des éléments Sandwich. Les résultats obtenus figurent dans le tableau annexé.

Exemple 5.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 mais on ajoute à la solution de préparation de la couche de gel (9), 50mg de poudre de polypyrrole dopé par Cl-. Dans ces conditions, on obtient en fin d'opération un élément composite dans lequel la conductivité du côté correspondant à l'électrode est toujours de 1S/cm et celle du côté Nafion est de 10^{-5} S/cm environ.

Exemple 6.

Dans cet exemple, on suit le second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention comme sur la figure 2.

On introduit dans la cellule (1) une solution formée de 0,3g de poudre de Nafion® 1100, 0,35g de pyrrole, 0,35g de dibutylformamide et 1g d'acétonitrile. Après avoir homogénéisé la solution, on introduit une membrane (10) en Nafion® 1100 de 2,4cm de diamètre et de 180µm d'épaisseur, et on la laisse gonfler dans la solution, puis on la plaque contre l'électrode (3) à laquelle elle adhère légèrement. On laisse alors évaporer le solvant pendant une nuit pour éliminer

l'acétonitrile et former la couche de gel rigide (9), puis on introduit le même électrolyte que dans l'exemple 1 et on réalise la polymérisation dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 en 5 faisant passer une charge de 185 coulombs.

Après avoir éliminé l'électrolyte, on rince la cellule à l'eau distillée et on sèche comme dans l'exemple 1, puis on décolle l'élément composite de l'électrode. On élimine ensuite la partie de cet 10 élément qui correspond au gel d'origine par dissolution dans de l'acétonitrile pour ne laisser que la membrane composite (10) dans laquelle s'est formé le polymère conducteur électronique (13). On la rince alors à l'acétonitrile et on la séche sous vide à 50°C. On 15 mesure alors sa conductivité électrique sur les deux faces. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

Exemple 7.

On suit le même mode opératoire que dans 20 l'exemple 6 pour préparer une membrane composite en Nafion® dans laquelle est incorporée de la polyaniline.

On introduit dans la cellule d'électrolyse 25 une solution formée de 300mg de trifluorométhylsulfonate d'aniline, 300mg de Nafion® 1100 broyé, 400mg de dibutylformamide et 1g d'acétonitrile, puis on ajoute une membrane de Nafion® de 3cm de large. Après gonflement de la membrane, on plaque celle-ci sur l'électrode, on laisse évaporer l'acétonitrile, on 30 introduit le même électrolyte que dans l'exemple 1 et on procède à la polymérisation en appliquant un potentiel de 1,11V à l'électrode de dépôt et en faisant passer une charge de 95 coulombs. Après rinçage et séchage de la membrane, on la décolle de l'électrode 35 et on constate qu'elle est translucide et verte.

On mesure sa conductivité sur les deux faces. Les résultats sont donnés dans le tableau annexé. Le module de torsion mesuré à la température ambiante est d'environ 3GPa ($3 \cdot 10^{10}$ dynes cm^{-2}).

5 Exemple 8.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 6 mais on utilise une charge de 50 coulombs pour la polymérisation au lieu de 185 coulombs. Dans ces conditions, la membrane obtenue présente une conductivité inférieure car l'insertion du polymère conducteur électronique a lieu seulement sur une épaisseur d'environ $50\mu\text{m}$.

Exemple 9.

Dans cet exemple, on suit le même mode de mise en œuvre du procédé que dans l'exemple 1 en utilisant une cellule d'électrolyse analogue à celle de l'exemple 1 mais d'un diamètre de 20mm. On prépare un gel à partir d'une solution comprenant 0,1g d'un copolymère de styrène et d'acide méthacrylique (styrène 99% en poids, acide méthacrylique 1% en poids), 10mg de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium, 125mg de pyrrole et 375mg de nitrobenzène. On laisse évaporer une partie du nitrobenzène pour former le gel rigide, on introduit le même électrolyte que dans l'exemple 1 et on procède à la polymérisation comme dans l'exemple 1 en faisant passer une charge de 20 coulombs.

On obtient ainsi une feuille de plastique conducteur qui peut être détachée de l'électrode et qui présente une conductivité de $15/\text{cm}$ sur sa face qui était en contact avec l'électrode.

Dans cet exemple, le tétrafluoroborate de tétraéthyl ammonium est ajouté au gel d'ionomère pour accroître artificiellement la densité de charge..

Exemple 10 (avec le thiophène) : on procède comme dans l'exemple 2 en remplaçant les 0,35g de pyrrole par 0,18g de 2-2'dithiophène. Après avoir fait passer une charge de 45 coulombs, on obtient une membrane.

5 Sur une face de cette membrane, le polymère conducteur pénètre sur une épaisseur de 60µm environ.

Les éléments en polymère conducteur mixte obtenus par le procédé de l'invention peuvent être utilisés pour la réalisation d'accumulateurs électrochimiques. Dans ce cas, on peut utiliser des éléments en deux parties, illustrés sur la figure 3 qui peuvent jouer simultanément le rôle d'électrode et d'électrolyte.

En effet, la couche (21) peut jouer le rôle de matériau d'électrode grâce au caractère électroactif du polymère conducteur et à la conductivité ionique de l'ensemble du matériau qui permet des charges et des décharges rapides.

Sur la figure 6, on a représenté un accumulateur de ce type dans lequel l'élément composite (41, 42) comprend la couche (41) de polymère conducteur mixte qui constitue une première électrode, et la couche de gel d'ionomère (42) correspondant à la couche (22) qui ne comporte pas de polymère conducteur électronique qui joue le rôle d'électrolyte. Cet élément est associé à une feuille de lithium-aluminium (43) formant l'autre électrode. On obtient ainsi un accumulateur électrochimique qui permet des charges et des décharges rapides.

30 On peut encore utiliser les éléments en polymère conducteur mixte de l'invention dans le domaine de la catalyse électrochimique. En effet, on peut ajouter soit au gel servant à préparer le polymère mixte, soit à la membrane d'ionomère introduite dans le gel des additifs ayant des propriétés

catalytiques, par exemple V₂O₅, RuO₂, de la poudre de platine, etc. On peut encore insérer la fonction catalytique d'une autre manière lorsque celle-ci est fournie par un composé organique, par exemple en fonctionnalisant le monomère précurseur du polymère conducteur électronique par un groupement doté de propriétés catalytiques, par exemple le ferrocène, le paraquat ou l'anthraquinone. Le composite est alors formé par insertion du polymère conducteur préfonctionnalisé au cours de la synthèse.

On peut encore utiliser les éléments en polymère conducteur composite de l'invention dans le domaine de la protection anti-corrosion et des blindages électromagnétiques.

TABLEAU

2632979

25

Exemple	Matériau de départ	Élément obtenu	Conductivité du film	
			Face qui correspondait à l'électrode	Face opposée
1	gel de Nafion pyrrole	film simple 3h à 100°C	1 S/cm	isolant
2	"	2 films en sandwich 1h à 100°C	10 S/cm	10 S/cm
3	"	2 films en sandwich 2h à 150°C	10 S/cm	10 S/cm
4	"	2 films en sandwich 3h à 300°C	0,1 S/cm	0,1 S/cm
5	gel de Nafion pyrrole - poudre de polypyrrrole	film simple 3 h à 100°C	1 S/cm	10 ⁻⁵ S/cm
6	membrane en Nafion - gel de Nafion - pyrrole	film simple sans gel résiduel	-100 S/cm	-10 S/cm
7	membrane de Nafion - gel de Nafion - aniline	film simple sans gel résiduel	10 ⁻² S/cm	<10 ⁻⁵ S/cm
8	membrane de Nafion - gel de Nafion pyrrole	"	10 S/cm	<10 ⁻⁵ S/cm

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère conducteur mixte ionique et électronique, caractérisé en ce qu'il consite à former par électropolymérisation un polymère conducteur électronique dans un gel hydrophobe rigide d'un ionomère conducteur ionique, ledit gel comprenant le monomère de base du polymère conducteur électronique à former.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère dans une cellule électrolytique comportant deux électrodes, en ce que l'on dispose au contact de l'une des électrodes le gel hydrophobe rigide comprenant le monomère, en ce que l'on interpose un électrolyte aqueux entre le gel hydrophobe et l'autre électrode, et en ce que l'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes pour former par électropolymerisation du monomère un polymère conducteur électronique dans le gel hydrophobe rigide.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on prépare le gel hydrophobe rigide à partir d'une solution comprenant l'ionomère, le monomère de base du polymère conducteur électronique et au moins un solvant organique polaire par évaporation partielle du solvant.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère dans une cellule électrolytique comportant deux électrodes, en ce que l'on dispose sur l'une des électrodes un film d'ionomère et un gel hydrophobe rigide d'ionomère contenant le monomère de base du polymère conducteur électronique à former, en ce que l'on interpose un électrolyte aqueux entre le gel et l'autre électrode, et en ce que l'on applique une différence

de potentiel entre les deux électrodes pour former dans le film d'ionomère un polymère conducteur électronique par électropolymérisation.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

a) introduire dans la cellule électrolytique au contact de l'une des électrodes une solution comprenant l'ionomère, le monomère de base du polymère conducteur électronique à former et au moins un solvant organique polaire,

b) disposer le film d'ionomère dans la solution,

c) laisser gonfler le film pour l'imprégnier de la solution,

d) appliquer le film imprégné sur l'électrode,

e) évaporer partiellement le solvant pour former le gel rigide hydrophobe,

f) interposer un électrolyte aqueux entre le gel rigide hydrophobe et l'autre électrode, et

g) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour former un polymère conducteur électronique dans le film d'ionomère par électropolymérisation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gel hydrophobe d'ionomère comprend en outre de la poudre de polymère conducteur électronique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, après formation du polymère conducteur électronique par électropolymérisation, on soumet le gel rigide

d'ionomère dans lequel est incorporé le polymère conducteur électronique à un traitement thermique sous pression.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le polymère conducteur électronique est choisi parmi les polyacrylénés, les polyanilines, les polythiophènes, les polypyrroles, et leurs dérivés.

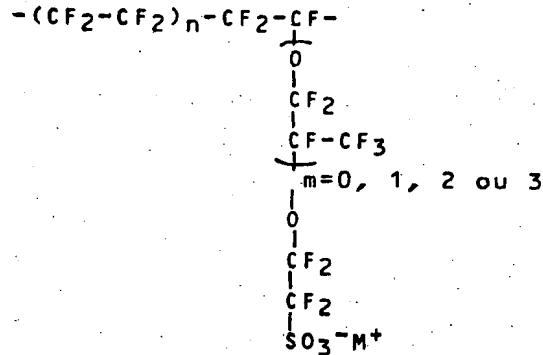
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'ionomère est un ionomère perfluoré sulfonique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'ionomère perfluoré sulfonique répond à la formule :

15

20

25



30

dans laquelle M est un cation simple ou complexe et m est un nombre entier allant de 0 à 3 et n un nombre entier allant de 0 à 16.

35

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 5, caractérisé en ce que le solvant organique hydrophobe du ionomère est choisi parmi les monoalkylformamides, les dialkylformamides,

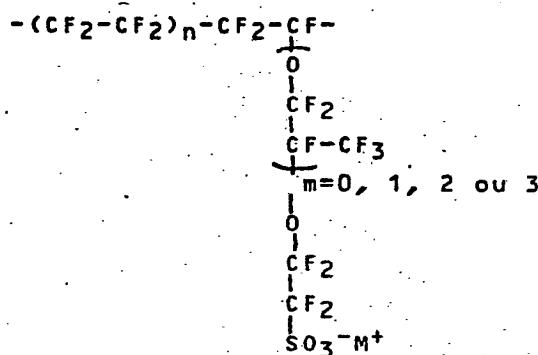
les trialkylphosphates, les nitroalcanes, les nitroaromatiques à longue chaîne ou leurs mélanges.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 5, caractérisé en ce que le solvant hydrophobe est un mélange constitué d'un solvant choisi parmi les monoalkylformamides, les dialkylformamides, les trialkylphosphates, les nitroalcanes, les nitroaromatiques, les alkynitriles et les nitriles aromatiques à longue chaîne, et d'un ou plusieurs solvants volatils choisis parmi l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle ou l'acetonitrile.

13. Film de polymère conducteur mixte ionique et électronique, caractérisé en ce qu'il est constitué par un film d'ionomère comprenant sur au moins une de ses faces un polymère conducteur électronique pénétrant dans le film jusqu'à une profondeur pouvant atteindre l'épaisseur du film.

14. Film selon la revendication 13, caractérisé en ce que le film d'ionomère comprend du polymère conducteur électronique pénétrant dans le film sur ses deux faces opposées.

15. Film selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que l'ionomère répond à la formule :



dans laquelle M représente un proton, un cation métallique ou un cation complexe, m est un nombre entier allant de 0 à 3 et n est un nombre entier allant de 0 à 16.

5 16. Film selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que l'ionomère est un copolymère de styrène et d'acide méthacrylique.

10 17. Film selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le polymère conducteur électronique est du polypyrrole, de la polyaniline ou du polythiophène.

2632979

1/3

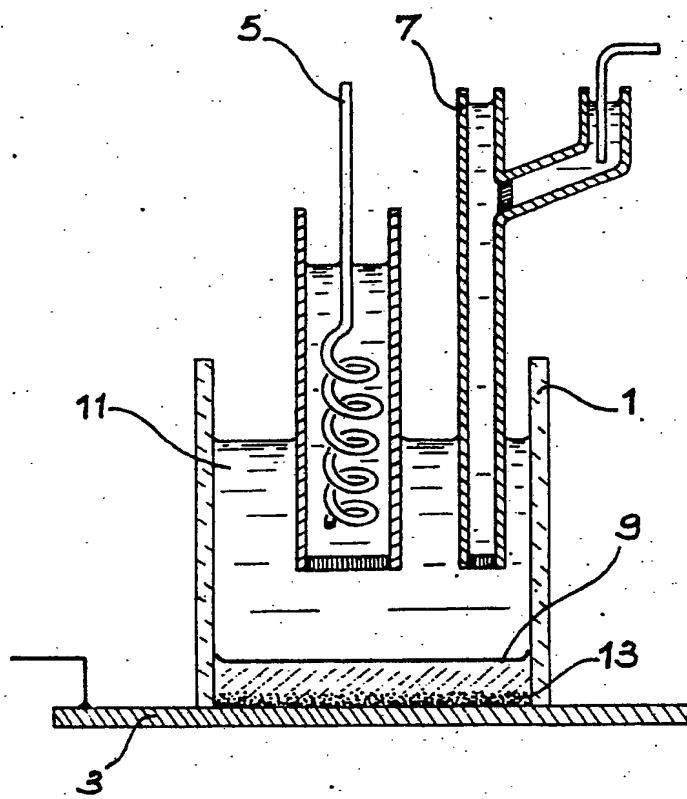


FIG. 1

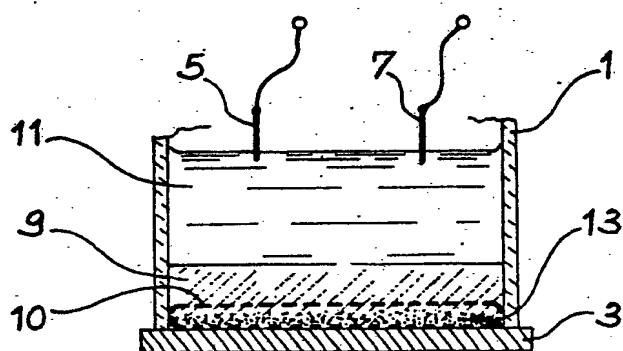


FIG. 2

2632979

2 / 3

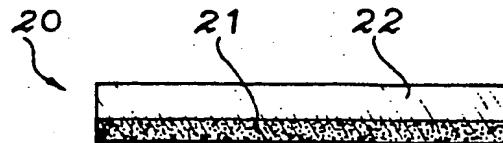


FIG. 3

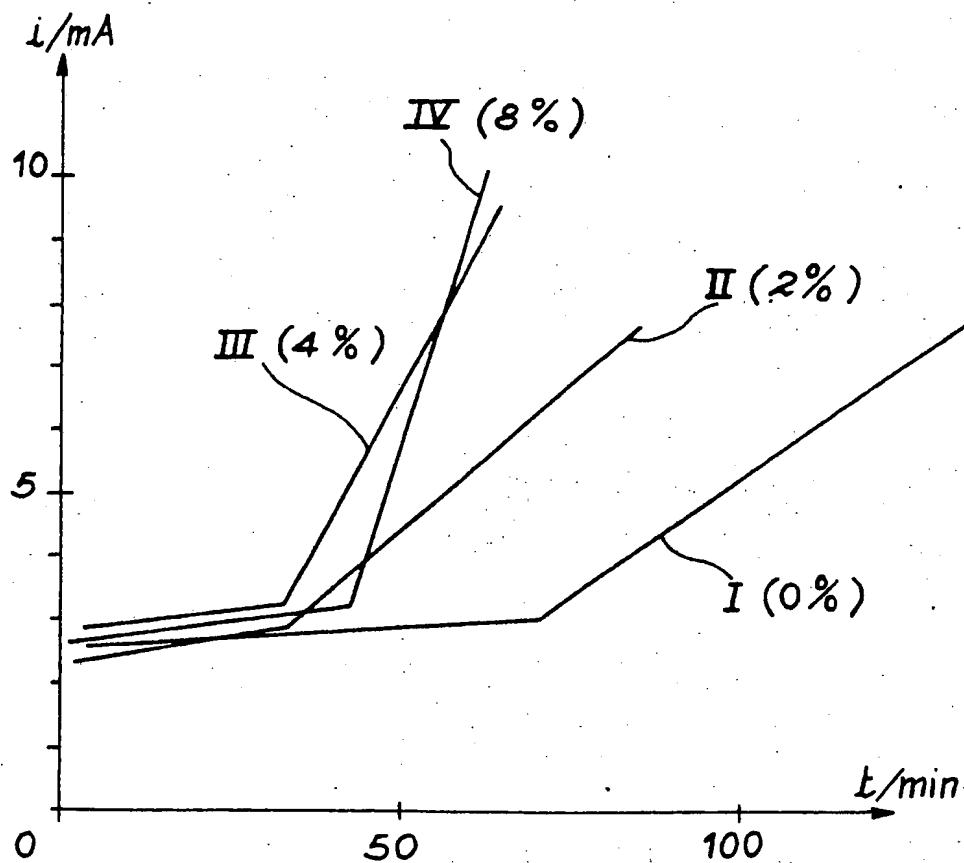


FIG. 4

2632979

3 / 3

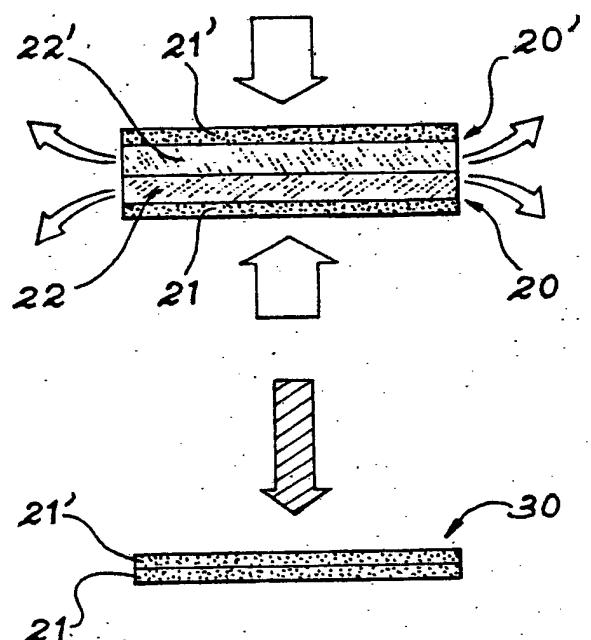


FIG. 5

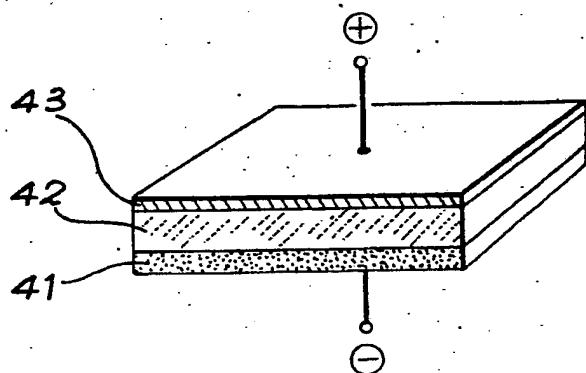


FIG. 6